

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 3 日 (03.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/076919 A1

- (51) 国際特許分類: C07C 67/26, 69/54, 69/16, 69/28, C07B 41/12, 61/00, B01J 38/74 (72) 発明者: 久保 貴文 (KUBO, Takafumi); 〒564-0034 大阪府吹田市西御旗町5番8号株式会社日本触媒内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/02613 (74) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アークビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (22) 国際公開日: 2002 年 3 月 19 日 (19.03.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
- (30) 優先権データ: 特願2001-87846 2001 年 3 月 26 日 (26.03.2001) JP (71) 出願人: 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0043 大阪府大阪市中央区高麗橋四丁目1番1号 Osaka (JP).
- (73) 権利者: 株式会社日本触媒 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) [JP/JP]; 〒541-0043 大阪府大阪市中央区高麗橋四丁目1番1号 Osaka (JP).
- (75) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アークビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (76) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アークビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (77) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アークビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (78) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アークビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (79) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アークビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (80) 代理人: 小栗 昌平, 外(OGURI, Shohei et al.); 〒107-6028 東京都港区赤坂一丁目12番32号 アークビル 28 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).
- (82) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (続業有)

(54) Title: METHOD OF REACTION WITH SOLUBLE METALLIC CATALYST AND ANION-EXCHANGE RESIN, METHOD OF RECOVERING THE SOLUBLE METALLIC CATALYST, AND METHOD OF RECYCLING

(54) 発明の名称: 溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を用いた反応方法、その溶解性金属触媒の回収方法及び再利用方法

(57) Abstract: A method for extremely easily, inexpensively, and efficiently using, recovering, and recycling a soluble metallic catalyst in various liquid-phase reactions. A liquid-phase reaction to be catalyzed by a soluble metallic catalyst is conducted in the presence of both the soluble metallic catalyst and an anion-exchange resin under such conditions that 50% or more of the soluble metallic catalyst is adsorbed on the anion-exchange resin. The anion-exchange resin having the soluble metallic catalyst adsorbed thereon is separated from the liquid reaction mixture to thereby recover the soluble metallic catalyst, which is recycled to a liquid-phase reaction.

(57) 要約:

本発明の課題は、溶解性金属触媒を使用する各種液相反応において、非常に簡単に、安価に、かつ効率的に溶解性金属触媒を使用し、回収し、更には再利用することである。

本発明は、溶解性金属触媒を使用する液相反応において、溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を反応中に共存させ、該溶解性金属触媒を該陰イオン交換樹脂に50%以上吸着させる条件で反応を行う。さらに、上記の溶解性金属触媒を吸着した陰イオン交換樹脂を反応液と分離することにより、溶解性金属触媒を回収し、液相反応に再利用する。



WO 02/076919 A1



(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告

## 明 細 書

溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を用いた反応方法、その溶解性金属触媒の回収方法及び再利用方法

### <技術分野>

本発明は、液相反応において溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を用いる反応方法、その溶解性金属触媒の回収方法、及び回収した溶解性金属触媒の液相反応への再利用方法に関するものである。

### <背景技術>

従来、各種反応用の触媒として、金属元素を含む化合物が使用されている。その中でも金属塩や金属錯体等の化合物は、液相反応において反応液に溶解した状態で触媒として使用されることが多い(これらを以下、「溶解性金属触媒」と称する)。これらの溶解性金属触媒は、溶解状態で作用するため一般的に高活性で高選択的な触媒であるが、反応液との分離が困難であり、使用後に廃棄されたり、分離・回収に大きな労力やコストがかかる。

具体的には、例えばクロム化合物を溶解性金属触媒とした、アクリル酸にエチレンオキシドを付加させて2-ヒドロキシエチルアクリレートを製造する方法が挙げられるが、この方法において、クロム化合物を簡便に分離回収し、再利用することができれば、環境上及び経済上の大きなメリットが期待できる。

溶解性金属触媒を分離回収する方法としては、種々の方法が知られている。例えば、反応後蒸留によって生成物を取り出し、触媒を蒸留ボトムとして回収する方法、抽出操作によって触媒を回収する方法等が挙げられる。しかしながらこれらの方法は、副生成物の蓄積が問題になったり、工程が複雑化し装置が大型化することによって、コストアップの原因となる。

また、イオン交換樹脂を利用して溶解性金属触媒を回収する方法も知られている。特開昭59-44300号公報には、フタル酸とエポキシ化合物との反応に

において、クロム化合物を溶解性金属触媒として反応を行った後、反応液を水等の溶媒に溶解し、陽イオン交換樹脂で触媒を回収する方法が開示されている。このような方法でも触媒の回収は可能であるが、回収のために溶媒を使用したり、陽イオン交換樹脂に吸着した触媒を再利用するのに特別な溶離液や多大な労力が必要になるという難点があった。

また、特開平 11-152246 号公報には、コバルト触媒を用いる芳香族カルボン酸の製造方法において、キレート型陰イオン交換樹脂による触媒の回収方法が開示されている。この方法では、触媒を効率的に回収することができるが、反応工程とは別に長時間の触媒吸着工程と脱着工程が必要であった。

以上のように、従来のイオン交換樹脂を用いる触媒回収方法は、イオン交換樹脂に吸着した触媒の再利用に労力を要したり、反応工程とは別に触媒の吸着工程や脱着工程が必要になることで、工程が複雑かつ長時間になるという問題があった。

平成 10 年次世代化学プロセス技術開発成果報告書第 395～422 頁（日本化学工業協会）では、オクタン酸とペンタエリスリトールとのエステル化反応において、固体酸触媒のゼオライトと溶解性金属触媒のスズ化合物を併用するプロセスが検討されている。この方法では、ゼオライトは触媒としてだけでなくスズ化合物の吸着剤としても作用しており、スズ化合物の回収・再利用が簡単に行える。しかしながら、ゼオライトは強い酸やアルカリで溶解したり、その酸性点のために反応によっては好ましくない副反応、例えば、エポキシ化合物の開環重合反応等が起きるので、この方法の適用範囲は限られていた。また、ゼオライトへのスズ化合物の吸着はイオン交換によるものではなく、ヘキサン洗浄で簡単に抜け出してしまう。したがって、触媒を保持しながら洗浄することができないため、同一触媒で多品種生産を行うことは困難であった。

一方、米国特許第 4069242 号明細書（対応特公昭 61-25421 号公報）には、2-ヒドロキシエチルアクリレート等のエステル類の製造において、触媒としてクロム（又は鉄）化合物と有機アミン化合物を併用する方法が記載されている。この方法における両者の併用効果は、反応速度及び目的化合物の収率

における相乗効果であり、陰イオン交換樹脂によって溶解性金属触媒を分離・回収することについては全く記載されていない。また実施例の中で、鉄化合物と陰イオン交換樹脂を併用した内容の記載があるが、鉄化合物の陰イオン交換樹脂への吸着は率にして50%未満と推定され、実質的な回収効果は低いものである。

溶解性金属触媒は通常、廃棄されることが多いが、経済面・環境面から見て廃棄は好ましいことではなく、簡便にリサイクル使用する方法が望まれている。

この様に、従来の各種液相反応において、溶解性金属触媒を回収・再利用するには、大きな労力や設備を要したり、工程が複雑かつ長時間になるという欠点があった。また、上記の溶解性金属触媒とゼオライトの併用法は、ゼオライトの性質に由来して起こる問題と、洗浄による金属触媒の溶出のために、その適用範囲に限界があった。

従って、本発明は、上記従来技術の問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、非常に簡単に、安価に、かつ効率的に溶解性金属触媒を使用し、回収し、更には再利用することができる、溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を用いた反応方法、該溶解性金属触媒の回収方法、及びその再利用方法を提供することにある。

#### <発明の開示>

本発明者等は、鋭意検討した結果、溶解性金属触媒を用いた液相反応において、陰イオン交換樹脂を特定の条件で使用することで、非常に簡単に、安価に、かつ効率的に溶解性金属触媒を使用し、回収し、更には再利用することができることを見出して、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は、以下の構成からなるものである。

(1) 溶解性金属触媒を使用する液相反応において、溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を反応中に共存させ、該溶解性金属触媒を該陰イオン交換樹脂に50%以上吸着させる条件で反応を行うことを特徴とする反応方法。

(2) (1)の方法により溶解性金属触媒を吸着した陰イオン交換樹脂を、反応液と分離することで溶解性金属触媒を回収する方法。

(3)(2)の方法により回収した溶解性金属触媒を、液相反応に再利用することを特徴とする溶解性金属触媒の再利用方法。

(4)(1)の方法を用いて、カルボン酸とエポキシ化合物からカルボン酸ヒドロキシエステル類を製造する製造方法。

各種液相反応において、溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を共存させて用いると、反応の進行とともに溶解性金属触媒が陰イオン交換樹脂に吸着していく現象が観察される。これは、反応の進行に伴って反応液組成が変化することによって起こると考えられる。この方法では、反応の進行と溶解性金属触媒の吸着が同時に起こるため、反応後、陰イオン交換樹脂を反応液と分離するだけで、反応生成物から簡単に溶解性金属触媒を回収することができる。

さらにこの様にして溶解性金属触媒を吸着した陰イオン交換樹脂は、反応液と分離した後、該陰イオン交換樹脂を含む系に原料を投入すると、溶解性金属触媒が陰イオン交換樹脂から脱着し再び遊離するため、反応に再利用することができ、溶解性金属触媒の繰り返し使用が可能である。すなわち、溶解性金属触媒が吸着された陰イオン交換樹脂を単に次の反応に用いるだけで、溶解性金属触媒を添加したのと同等の反応を具現することができる。

この様に本発明では、複雑な吸着工程や脱着工程を必要としないため、簡単に、安価に、シンプルな工程で、溶解性金属触媒を使用し、回収し、さらには再利用することができる。

また、溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂の量を適宜選択し、溶解性金属触媒の遊離／吸着の割合を変えることで、反応速度を制御することができる。

本発明の効果は特に、溶解性金属触媒を用いたカルボン酸へのエポキシ化合物の付加反応で顕著である。この反応を用いて、推定される溶解性金属触媒の吸着機構を説明すると、以下の様になる。溶解性金属触媒の金属イオンは、溶解状態でカルボン酸由来の陰イオンを配位子とする錯体を形成する。反応液中のカルボン酸濃度が高い場合は、配位子が反応液中に高濃度で存在するため、錯体は反応液中に存在する。一方、陰イオン交換樹脂の交換基（塩構造の交換基の場合は対陰イオン）は、一般に配位性を有しているため、陰イオン交換樹脂内は配位子が

高濃度に存在する環境と考えられる。反応が進行しカルボン酸濃度が低くなると、反応液中の配位子濃度は低下するが、陰イオン交換樹脂内には高濃度に存在しているため、該錯体は陰イオン交換樹脂内に移行し、吸着すると考えられる。

溶解性金属触媒の陰イオン交換樹脂への吸着率に影響を及ぼす因子としては、配位子の濃度と配位力の強さが考えられる。反応液中の配位子の濃度が低く、配位力が強いものほど吸着率は高い。配位力が強いほど吸着率が高いのは、錯体が安定に存在するからと思われる。また、反応生成物が配位しやすいものであると生成物も溶解性金属触媒に配位するため、吸着しにくくなるが、逆に反応生成物が配位しにくいものであると、吸着しやすくなり触媒回収率は向上する。

以上の様な機構により、溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を反応中に共存させて用いた場合、反応の進行とともに溶解性金属触媒が陰イオン交換樹脂に吸着するという現象が観察されると推定される。

また、陰イオン交換樹脂と溶解性金属触媒を含む反応液との接触は、反応開始時、反応途中のいずれの時期であっても上記の機構により、反応液中の溶解性金属触媒を吸着することができる。本発明では、反応の進行と触媒の吸着が同時に行われていればよい。工程のシンプル化という観点から、反応と吸着を同時に行うことの意義は高い。

また本発明では、溶解性金属触媒の陰イオン交換樹脂への吸着率が50%以上であることを特徴とする。吸着率が50%以上となることで、反応後の精製工程における残存触媒に起因する問題（例えば、副生成物の増加）が起こりにくくなったり、特に吸着率が高い場合には、精製工程を経ずに製品とすることも可能になるという利点がある。更に、溶解性金属触媒を50%以上吸着し、回収・再利用することで、触媒費用、及び廃棄物量が低減し、経済上、環境上の効果も十分に得ることができる。

上記した溶解性金属触媒とゼオライトの併用法では、吸着したスズ化合物はヘキサン抽出で溶出するが、それは吸着に関与しているオクタン酸イオン、及び塩素イオンが溶出するためと考えられる。本発明では、吸着に関与している配位子

成分は、陰イオン交換樹脂とイオン結合しているか、あるいは共有結合しているため溶出することはない。したがって、ヘキサンなどの非配位性溶媒で洗浄しても溶解性金属触媒の溶出はほとんど起こらない。溶出せずに洗浄できることで、同一触媒を多品種生産に使用することも容易である。

また、陰イオン交換樹脂は塩基性触媒としても作用するため、上記カルボン酸とエポキシ化合物の反応においては触媒としても機能し、反応を加速することができる。ゼオライトで起こるような副反応（エポキシ化合物の開環重合等）は、陰イオン交換樹脂では起こらない。陰イオン交換樹脂の活性により副反応が起きる場合は、対陰イオンの塩基性を変えてやることで、その活性も制御することができる。また、イオン交換樹脂は、強い酸、塩基にも溶解しないという利点がある。

この様に、本発明によれば、非常に簡単に、安価に、かつ効率的に溶解性金属触媒を使用し、回収し、更に再利用することができるため、本発明は特に環境上及び経済上の要請の高い重金属元素、貴金属元素の回収、再利用に有効である。さらに、環境上及び経済上の理由から制限的であった触媒量を増やすことも可能となり、反応選択率の向上、反応時間の短縮や反応温度の低下も達成でき、反応上も有効である。

#### <発明を実施するための最良の形態>

以下に本発明を詳しく説明する。

本発明で使用し得る陰イオン交換樹脂とは、陰イオン交換能を有する樹脂である。例えば、交換基としてアミン及び／又は4級アンモニウム塩を含有する樹脂、ビリジン及び／又はビリジニウム塩を含有する樹脂、ホスフィン及び／又は4級ホスホニウム塩を含有する樹脂が挙げられる。

本発明における陰イオン交換樹脂は、適用する反応によって、適宜好ましい陰イオン交換樹脂を選択することができるが、溶解性金属触媒の吸着率が高いことから、4級アンモニウム塩を含有する樹脂、及び4級ホスホニウム塩を含有する樹脂を用いるのが好ましく、その中でも通液性、耐熱性の高いものが更に好まし



い。具体的には、交換基の4級アンモニウム塩が、炭素数4個以上のアルキレン基を介して母体に結合されているスチレン系陰イオン交換樹脂、及びジアリルジメチルアンモニウムクロリドを重合・固体化させて得られる陰イオン交換樹脂が好ましい。

陰イオン交換樹脂の使用量は、溶解性金属触媒の1倍モル～1000倍モル相当の陰イオン交換容量を有する量を用いるのが好ましい。また、陰イオン交換樹脂の体積が、反応液総体積の1体積%～70体積%の範囲にあることが好ましく、5～30体積%の範囲にあることがより好ましい。また、陰イオン交換樹脂の交換基の形態は適宜選択することができ、酸中和型でもフリー型でも（塩構造の交換基の場合は対陰イオンはいずれでも）よいが、反応中、副生成物が生じないようなものが好ましい。

本発明を適用できる液相反応としては、例えば、酸化反応、還元反応、縮合反応、エステル化反応、アミド化反応、エーテル化反応、カルボニル化反応、アルキル化反応、ヒドロホルミル化反応が挙げられる。特に本発明が好適に用いられるのは、プレnstेटド酸を原料とする反応である。更に具体的には、カルボン酸とアルコールからカルボン酸エステル類を製造するエステル化反応、カルボン酸とエポキシ化合物からカルボン酸ヒドロキシエステル類を製造するエポキシ付加反応、アルコールとエポキシ化合物からグリコール類、もしくはヒドロキシアルキルエーテル類を製造するエーテル化反応が挙げられる。その中でも更に好適に用いられるのは、カルボン酸とエポキシ化合物からカルボン酸ヒドロキシエステル類を製造するエポキシ付加反応であり、更には（メタ）アクリル酸とアルキレンオキシドから（メタ）アクリル酸ヒドロキシエステル類を製造する反応に好適に用いられ、特に（メタ）アクリル酸とエチレンオキシドからヒドロキシエチル（メタ）アクリレートを製造する反応に好適に用いられる。

本発明を、プレnstेटド酸を原料とする反応に用いる場合、使用できるプレnstेटド酸としては、例えば、カルボン酸系化合物（例えば、アルカンモノー又はジカルボン酸、芳香族モノー又はジカルボン酸、及び、ヒドロキシ又はハロゲンで置換されているこれらの酸、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪

酸、カブロン酸、ステアリン酸、(メタ)アクリル酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、安息香酸、フェニル酢酸、ナフテン酸、トルイル酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸、 $\alpha$ -ブロモグルタン酸、サリチル酸、*p*-クロロ安息香酸、*m*-メトキシ安息香酸、 $\beta$ -ヒドロキシ酪酸、ポリ(メタ)アクリル酸等)、フェノール系化合物(例えば、フェノール、ビスフェノール、クレゾール、ノニルフェノール、キシレノール、カテコール、エチルフェノール、ナフトール、ハイドロキノン、メトキシフェノール等)、アルコール系化合物(例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、オクタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、アリルアルコール等)、無機酸系化合物(塩酸、臭化水素酸、硫酸、硝酸、リン酸、青酸等)等が挙げられる。好ましいブレンステッド酸としては、カルボン酸系化合物及びフェノール系化合物であり、更に好ましくは(メタ)アクリル酸、テレフタル酸、コハク酸、フェノールである。これらは、単独で反応させても、2種以上を共存させて反応してもよい。

本発明でいう溶解性金属触媒とは、反応液に溶解して作用する金属触媒のことである。本発明で使用されるものとしては、各種反応に応じて選択されればよいが、錯体構造をとりやすい金属元素を含むものが好ましい。具体的には、クロム、鉄、スズ、マンガン、コバルト、バナジウム、チタン、ニッケル、亜鉛、銅、ジルコニウム、モリブデン、タングステン、アルミニウム、鉛、インジウム、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、白金、銀、金を含む化合物が挙げられる。具体的化合物としては、上記金属種のハロゲン化物、カルボン酸塩、硝酸塩、硫酸塩、酸化物、水酸化物、及び錯化合物の公知のものが挙げられる。本発明では、特に環境上、及び経済上の要請から、クロム、鉄、コバルト、銅、ルテニウム、ロジウム、パラジウムを含む溶解性金属触媒を使用する系が好適である。

また、反応温度、反応時間、原料組成比、触媒量等の反応条件も、各種反応に応じて選択されればよい。特に反応温度は、陰イオン交換樹脂が熱劣化しにくい条件を選択することが好ましく、具体的には20℃から140℃の範囲である。

溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を共存させて反応する方法としては、(A)

一つの反応器内に両者を入れ、反応、吸着を行う、(B)陰イオン交換樹脂を含有する樹脂槽を別に設けて、該槽に反応液を循環させて反応、吸着を行う、方法が挙げられる。樹脂槽を別に設ける場合、該槽は固定床でも懸濁床でもよい。上記したように、陰イオン交換樹脂と溶解性金属触媒を含む反応液との共存は、前記した各種反応の最初から行ってよいし、途中から行ってよい。また、両者の共存は、反応が終了する前に止めてもよく、反応終了まで行ってよい。装置がシンプルになることから、(A)の方法で反応の最初から終了まで両者を共存させ、反応、吸着を行う方法が好ましい。また、反応熱が大きい反応を行う場合には、除熱の面から、(B)の方法で反応の途中から両者を共存させ、吸着を行う方法が好ましい。(B)は、樹脂と反応液の分離が容易であることも有利な点である。

溶解性金属触媒の陰イオン交換樹脂への吸着率とは、反応系中に存在している溶解性金属触媒の総量のうち、陰イオン交換樹脂へ吸着している量の割合を表す。

本発明においては、触媒回収の効果を高めるために、溶解性金属触媒の陰イオン交換樹脂への吸着率は50%以上にすることが必要である。より好ましくは吸着率が70%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂の吸着率を向上させる方法としては、原料転化率を上げて原料濃度を低下させる方法、より安定な錯体を形成する成分を添加する方法、及び溶媒を加える方法が挙げられ、これらを適宜組み合わせて目的の吸着率を達成することができる。好ましい原料転化率としては、70%以上であり、より好ましくは90%以上である。また、より安定な錯体を形成する成分としては、酢酸、プロピオン酸等の低分子の配位化合物、及びシュウ酸、コハク酸、リンゴ酸、サリチル酸、エチレンジアミン、イミノジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸等のキレート環を形成する配位化合物が好ましい。添加溶媒としては、不活性なものが好ましく、具体的にはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンが挙げられる。

吸着率を測る方法としては一般的な方法が用いられ、例えば紫外可視吸光度測定、原子吸光測定、ICP発光分析により反応液中に遊離している金属イオン濃度を測定し、吸着率を求める方法が挙げられる。また、反応の進行に伴って吸着

率が上昇する場合、吸着率から反応進行度を知ることできる。

また、陰イオン交換樹脂と反応液との分離方法は特に限定されず、例えば、メッシュ、ろ布、ストレーナー等を用いたろ過、デカンテーション、及び蒸留が挙げられる。陰イオン交換樹脂と反応液との分離は必ずしも完全に行う必要はなく、一部の反応液を除いて原料を追加してもよい。

溶解性金属触媒を吸着した陰イオン交換樹脂を再利用する場合は、反応液と分離した後、原料を添加しすぐに次の反応に用いても良いし、溶媒で洗浄した後、次の反応に用いても良い。洗浄する場合、洗浄溶媒は溶解性金属触媒が流出しないような配位性の比較的低い溶媒が好ましい。具体的には、直鎖状アルカン、分岐状アルカン、芳香族化合物、エステル化合物、ケトン化合物等が挙げられ、さらに具体的には $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、シクロヘキサン、トルエン、キシレン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、アセトン、メチルエチルケトン等が挙げられる。また、溶媒で洗浄後、そのまま次の反応に用いても良く、溶媒を揮発させてから用いても良い。また、再利用の際には、触媒を吸着した陰イオン交換樹脂に原料を添加してすぐに反応を始めてもよく、原料を添加し、溶解性金属触媒を陰イオン交換樹脂から十分に溶出させてから反応を始めてもよい。好ましくは、陰イオン交換樹脂に吸着している溶解性金属触媒のうち、50%以上を溶出させてから反応を始める条件であり、より好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。溶出させる方法としては、一つの反応器中で陰イオン交換樹脂と原料とを混合し溶出させる方法、及び樹脂槽に原料を通液し溶出させる方法が挙げられる。

特に本発明の方法は、カルボン酸とエポキシ化合物からのカルボン酸ヒドロキシエステル類を製造する反応に適する。この反応には、上記したようなカルボン酸類が使用でき、またエポキシ化合物としては、具体的には、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ブタジエンオキシド、スチレンオキシド、シクロヘキセンオキシド、エピクロロヒドリン、エビプロモヒドリン、エビヨードヒドリン、モノー及びジー及びポリグリシジルエーテルが挙げられる。その中でも、エチレンオキシド、プロピレンオキシドが好ましい。

上記カルボン酸ヒドロキシエステルを製造する反応において本発明を適用する場合、使用できる陰イオン交換樹脂としては、交換基としてアミン及び／又は4級アンモニウム塩を含有する樹脂、ピリジン及び／又はピリジニウム塩を含有する樹脂、ホスフィン及び／又は4級ホスホニウム塩を含有する樹脂が挙げられる。陰イオン交換樹脂は触媒としても作用するため、触媒活性の高い陰イオン交換樹脂を用いるのが好ましく、具体的には4級アンモニウム塩を含有する樹脂、4級ホスホニウム塩を含有する樹脂が好ましく、その中でも耐熱性の高いものが更に好ましい。溶解性金属触媒の吸着率が高いことから、4級アンモニウム塩を含有する樹脂、及び4級ホスホニウム塩を含有する樹脂が好ましい。更に具体的には、交換基の4級アンモニウム塩が、炭素数4個以上のアルキレン基を介して母体に結合されているスチレン系陰イオン交換樹脂、及びジアリルジメチルアンモニウムクロリドを重合・固体化させて得られる陰イオン交換樹脂が好ましい。

また、陰イオン交換樹脂の交換基の形態は、反応後、副生成物が生じないようなものが好ましい。具体的には、反応原料の酸から生じる陰イオンを対イオンとするものが好ましい。例えば反応原料がアクリル酸の時は、アクリル酸イオンを対陰イオンとするものが好ましいということである。

反応温度としては、20℃～140℃が好ましく、更に好ましくは50℃～100℃である。エポキシ化合物／カルボン酸の仕込みモル比は、0.5～10.0が好ましく、より好ましくは0.9～5.0、更に好ましくは0.9～1.5である。溶解性金属触媒は、3価のクロム化合物、3価の鉄化合物、3価のルテニウム化合物を用いるのが好ましく、具体的には酢酸クロム、塩化クロム、硝酸クロム、酢酸鉄、塩化鉄、硝酸鉄、酢酸ルテニウム、塩化ルテニウム、硝酸ルテニウムが好ましい。その中でも、触媒活性及び陰イオン交換樹脂への吸着率が高いことから、クロム化合物を用いるのがより好ましい。触媒の量としては、酸成分の0.001モル%～5モル%を用いるのが好ましい。また、陰イオン交換樹脂は、溶解性金属触媒の1倍モル～1000倍モル相当の陰イオン交換容量を有する量を用いるのが好ましく、なおかつ陰イオン交換樹脂の体積が、反応液総体積の1体積%～70体積%の範囲にあることがより好ましく、より好ましくは5体

積%～30体積%の範囲である。

上記カルボン酸ヒドロキシエステルを製造する反応において、溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を共存させて反応する方法は、(A)一つの反応器内に両者を入れ、反応、吸着を行う、(B)樹脂槽を別に設けて、該槽に反応液を循環させて反応、吸着を行う、方法が挙げられる。樹脂槽を別に設ける場合、該槽は固定床でも懸濁床でもよい。陰イオン交換樹脂と溶解性金属触媒を含む反応液との共存は、前記した各種反応の最初から行ってもよいし、途中から行ってもよい。また、両者の共存は、反応が終了する前に止めてもよく、反応終了まで行ってもよい。吸着率を向上させるために、両者の接触は反応開始時又は途中から、反応終了時まで行うのが好ましい。具体的には、カルボン酸の転化率にして0%から100%までの間接触させるのが好ましく、更に好ましくは50%から100%、より好ましくは90%から100%の間である。反応熱の除熱の観点から、陰イオン交換樹脂を含む槽を別に設け、反応を進行させながら該槽に反応液を接触させる方法が好ましく、該槽の形態は固定床が好ましい。いずれにしても、十分な触媒回収効果を得るために、溶解性金属触媒の吸着率は50%以上にすることが必要である。好ましくは吸着率が70%以上であり、更に好ましくは90%以上である。

溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂の吸着率を向上させる方法としては、酸転化率を上げて酸濃度を低下させる方法、より安定な錯体を形成する成分を添加する方法、及び溶媒を加える方法が挙げられ、これらを適宜組み合わせることで目的の吸着率を達成することができる。好ましい酸転化率としては、70%以上であり、より好ましくは90%以上、更には99%以上が好ましい。より安定な錯体を形成する成分としては、酢酸、アクリル酸、プロピオン酸等の低分子の酸、及びシユウ酸、マロン酸、コハク酸、サリチル酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、イミノジ酢酸、エチレンジアミン四酢酸等のキレート環を形成する酸が好ましく、添加酸量としては、反応液量の10%以下が好ましく、更に好ましくは1%以下である。また、酸の添加方法としては、反応終期に添加するのが効果が大きく好ましく、具体的には、酸転化率95%以上で添加するのが好ましく、更に好ましくは酸転化率99%以上である。添加溶媒としては、不活性なものが好ましく、具

体的にはヘキサン、シクロヘキサン、トルエン、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンが挙げられ、添加溶媒量としては、反応液量の70%以下が好ましく、より好ましくは40%以下、更に好ましくは20%以下である。添加溶媒は、反応の最初から添加しても、途中から添加してもよい。溶媒添加により目的物の反応選択率が向上することもあるため、反応の最初から添加するのが好ましい。

また、再利用の際には、触媒を吸着した陰イオン交換樹脂に原料を添加し、すぐに反応を始めてもよいが、吸着している触媒のうち50%以上を溶出させてから反応を始めるのが好ましく、より好ましくは80%以上、更に好ましくは90%以上である。溶出させる方法としては、一つの反応器中で陰イオン交換樹脂と原料とを混合し溶出させる方法、及び樹脂槽に原料を通液し溶出させる方法が挙げられる。

次に、一例として、アクリル酸とエチレンオキサイドから、2-ヒドロキシエチルアクリレートを製造するエポキシ付加反応において、本発明の方法を使用する場合の、触媒の分離・再利用の機構について更に詳述する。

触媒として、クロム化合物（例えば酢酸クロム(III)）を使用し、4級アンモニウム型の陰イオン交換樹脂を反応の初期から共存させた場合、反応の初期は、クロム(III)イオンが反応液中に遊離の状態が存在している。クロムイオン及び陰イオン交換樹脂の触媒作用によって反応が進行し、アクリル酸の濃度が低下するに連れて、クロム(III)イオンが陰イオン交換樹脂に吸着していく。これは、クロム(III)イオンがアクリル酸の陰イオンを主な配位子とする錯体を形成しており、その錯体が、反応液中のアクリル酸濃度の低下に従って、より高濃度にアクリル酸が存在している陰イオン交換樹脂中に移行していくからと考えられる。反応後この陰イオン交換樹脂を反応液と分離するだけで、反応生成物から容易にクロムイオンを回収することができる。

この様にして、陰イオン交換樹脂に吸着されたクロムイオンは、アクリル酸が反応系に入ってくると、陰イオン交換樹脂から脱着し、遊離するため、使用した陰イオン交換樹脂を単に、次の反応系に添加するだけで、クロム触媒を添加した

のと同等の反応を生じさせることができる。即ち、容易にクロム触媒を再利用することができる。

この様に、溶解性金属触媒を使用しながら、容易に回収し、更には再利用できるため、触媒を増やしても環境に悪影響を与えることがなく、目的物の選択率向上や反応時間の短縮や、反応温度の低下等が可能となり、経済的にも有利である。

### <実施例>

以下、実施例により、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、以下の各実施例及び参考例において、特に記述がない場合、「%」は質量%を示すものとする。

#### 実施例 1

酢酸クロム (III) を金属イオン触媒とするアクリル酸のヒドロキシプロピル化反応において、本発明の効果を検討した。まず、50 ml の耐圧ガラス製反応容器に酢酸クロム (III) 60 mg、アクリル酸 (AA) 10.0 g、プロピレンオキシド (PO) 10.0 g (PO/AAモル比=1.2)、及び陰イオン交換樹脂として陰イオン交換樹脂A (特願2000-127664号の実施例1で開示。ジアリルジメチルアンモニウムクロリドとジアリルアミンの共重合体を架橋した陰イオン交換樹脂であり、耐熱性が高い。塩化物イオン型乾燥体で使用) 0.66 gを仕込み反応混合物とした。次に、反応混合物を60℃の恒温振とう器に入れ、激しく振とうしながら反応を行った。反応混合物のサンプリングは経時的に行い、メンブレンフィルターによって樹脂Aと反応液とを分離した後、ガスクロマトグラフィーにかけて反応分析を行った。また、クロムイオンの陰イオン交換樹脂への吸着率は、反応液の吸光度 (波長450 nm) より求めた。すなわち、
$$\text{吸着率}\% = (1 - \text{反応液の吸光度} / \text{陰イオン交換樹脂無添加の反応液の吸光度}) \times 100$$
である。陰イオン交換樹脂無添加の反応液の吸光度は、陰イオン交換樹脂を入れずに同様の反応を行い、転化率が異なる反応液数点の吸光度を測定し、その単純平均値を用いた。



得られた反応結果を表 1 に示した。反応後の樹脂 A の体積は 4.9 ml (反応液総体積の 23 VOL%) であり、5.5 時間でのヒドロキシプロピルアクリレート (HPA、目的物) 反応選択率は 96.3 モル% (対 AA) であった。

また、反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂 A (反応前は薄黄色) と、薄緑色 (反応初期は濃緑色) の反応液が得られた。表 1 の結果より、クロム触媒は、反応の進行とともに陰イオン交換樹脂に吸着し、分離回収されると結論した。なお、最終反応液の吸着率を ICP 発光分析測定により求めたところ、96% であり吸光度による値とほぼ一致した。

表 1

| 反応時間   | AA 転化率 | クロムイオンの陰イオン交換樹脂への吸着率 |
|--------|--------|----------------------|
| 4 時間   | 95.5%  | 72%                  |
| 5 時間   | 98.9%  | 89%                  |
| 5.5 時間 | 99.7%  | 95%                  |

## 比較例 1

反応容器中に樹脂 A を入れずに、実施例 1 と全く同様に実験を行い、表 2 に示した結果を得た。なお、4.5 時間での HPA 反応選択率は 95.7 モル% であった。反応後の反応液は、濃緑色であった。

表 2

|       | 反応時間   | AA 転化率 | クロムイオンの吸着率 |
|-------|--------|--------|------------|
| 比較例 1 | 2 時間   | 74.9%  | 0%         |
|       | 4 時間   | 93.8%  | -1%        |
|       | 4.5 時間 | 98.3%  | 1%         |

## 実施例 2

酢酸クロム (III) の量を 120 mg にした他は、実施例 1 と全く同様に実験を行い、表 3 に示した結果を得た。2.5 時間での HPA 反応選択率は 97.3 モル%であった。また、反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂 A と薄緑色の反応液が得られた。クロム触媒量を増やすことで、反応時間が短くなり、選択率が向上した。且つ、陰イオン交換樹脂と併用することで、クロムイオンの回収も可能であった。

## 実施例 3

樹脂 A の量を 2.0 g にした他は、実施例 2 と全く同様に実験を行い、表 3 に示した結果を得た。3 時間での HPA 反応選択率は 97.9 モル%であった。反応後の樹脂 A の体積は 14.3 ml であった。樹脂量を多くすることにより、クロムイオンの吸着率及び HPA 選択率が向上した。

## 実施例 4

陰イオン交換樹脂をダイヤイオン TSA1200 (三菱化学社製、交換基の 4 級アンモニウム塩基が、ブチレン基を介して母体に結合されているスチレン系陰イオン交換樹脂。耐熱性が高い。塩化物イオン型乾燥体で使用) 1.09 g に変更し、反応温度を 50 °C にした他は、実施例 2 と全く同様に実験を行い、表 3 に示した結果を得た。5 時間での HPA 反応選択率は 97.4 モル%であった。また、反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した TSA1200 と薄緑色の反応液が得られた。反応後の TSA1200 の体積は 4.9 ml であった。これより、市販の 4 級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂でも本発明の効果は得られることがわかった。

## 実施例 5

陰イオン交換樹脂を陰イオン交換樹脂 B (特願 2000-181265 号の実施例 1 で開示。ジアリルジメチルアンモニウムクロリドを架橋剤と共重合するこ

とで固体化した陰イオン交換樹脂、耐熱性が高い。塩化物イオン型乾燥体で使用) 0.78gにした他は、実施例4と全く同様に行い表3に示した結果を得た。6時間でのHPA反応選択率は97.2モル%であった。また、反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂Bと薄緑色の反応液が得られた。反応後の樹脂Bの体積は5.0mlであった。

#### 実施例6

陰イオン交換樹脂を3級アミン型の陰イオン交換樹脂C(特開2000-070724号公報の実施例5で開示。トリアリルアミン塩酸塩を重合した陰イオン交換樹脂。フリーアミン型乾燥体で使用) 0.57gにした他は、実施例4と全く同様に行い表3に示した結果を得た。6時間でのHPA反応選択率は97.2モル%であった。また、反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂Cと薄緑色の反応液が得られた。反応後の樹脂Cの体積は5.8mlであった。これより、3級アミン型の陰イオン交換樹脂においても本発明の効果が得られることがわかった。

表 3

|      | 反応時間  | AA転化率 | クロムイオンの陰イオン交換樹脂への吸着率 |
|------|-------|-------|----------------------|
| 実施例2 | 2時間   | 97.7% | 75%                  |
|      | 2.5時間 | 99.9% | 91%                  |
| 実施例3 | 2時間   | 96.5% | 85%                  |
|      | 3時間   | 99.6% | 97%                  |
| 実施例4 | 4時間   | 96.8% | 74%                  |
|      | 5時間   | 99.4% | 91%                  |
| 実施例5 | 4時間   | 92.6% | 57%                  |
|      | 6時間   | 99.3% | 91%                  |
| 実施例6 | 4時間   | 90.4% | 76%                  |
|      | 6時間   | 98.9% | 86%                  |

## 実施例 7

酢酸クロムを 120 mg、アクリル酸 (AA) 10.0 g、及びプロピレンオキシド (PO) 8.6 g (PO/AAモル比=1.1) を仕込み、樹脂は加えずに 70℃で反応を開始した。1時間反応を行った後、陰イオン交換樹脂 B (塩化物イオン型乾燥体) 0.78 g を反応器に添加し、さらに反応を行った。反応結果を表 4 に示す。反応途中から樹脂と接触させてもクロムイオンの吸着は問題無く起こった。

表 4

| 反応時間  | AA転化率 | クロムイオンの陰イオン<br>交換樹脂への吸着率 |
|-------|-------|--------------------------|
| 1時間   | 84.7% | 0%                       |
| 4時間   | 99.6% | 97%                      |
| 4.8時間 | 99.9% | 99%                      |

## 実施例 8

実施例 2 と全く同様に実験を開始した。反応開始後 3.2 時間で AA 転化率は 100.0% に達し、クロムイオンの吸着率は 99% であった。次に、反応混合物からビベットで反応液のみを 15.0 g 抜き出し、アクリル酸 (AA) とプロピレンオキシド (PO) を 7.5 g ずつ投入した。AA を入れた時点で、クロムイオンが遊離し反応液が緑色になった。これを 60℃で振とうしながら反応を再度行った。同様の操作を繰り返し、再利用実験を行ったところ表 5 の結果となった。反応の進行度は、吸光度をモニターすることで測り、吸着率が 95% 以上に達した時点で終了とした。これより、陰イオン交換樹脂に吸着したクロム触媒は、簡単に再利用できることがわかった。

表 5

| バッチ数 | 反応時間  | AA転化率  | クロムイオンの陰イオン<br>交換樹脂への吸着率 |
|------|-------|--------|--------------------------|
| 1    | 3.2時間 | 100.0% | 99%                      |
| 2    | 3.0時間 | 100.0% | 99%                      |
| 3    | 3.0時間 | 100.0% | 99%                      |
| 4    | 3.0時間 | 100.0% | 98%                      |
| 5    | 3.1時間 | 100.0% | 98%                      |
| 6    | 3.1時間 | 100.0% | 99%                      |

## 実施例 9

陰イオン交換樹脂を、実施例 4 で用いたダイヤイオン TSA1200、1.09 g に変更した他は実施例 8 と全く同様に再利用実験を行い、表 6 の結果を得た。これにより、TSA1200 に吸着したクロム触媒も簡単に再利用できることがわかった。また、6 バッチ終了後の TSA1200 の陰イオン交換容量を測定したところ、TSA1200 の陰イオン交換容量は変化していないことが分かった。

表 6

| バッチ数 | 反応時間  | AA転化率  | クロムイオンの陰イオン<br>交換樹脂への吸着率 |
|------|-------|--------|--------------------------|
| 1    | 3.8時間 | 100.0% | 99%                      |
| 2    | 3.3時間 | 100.0% | 99%                      |
| 3    | 3.0時間 | 100.0% | 98%                      |
| 4    | 3.2時間 | 100.0% | 99%                      |
| 5    | 2.9時間 | 99.9%  | 95%                      |
| 6    | 3.1時間 | 100.0% | 97%                      |

## 実施例 10

陰イオン交換樹脂を実施例 6 で用いた樹脂 B、0.78 g に変更した他は実施例 8 と全く同様に再利用実験を行い、表 7 の結果を得た。これにより、樹脂 B に吸着したクロム触媒も簡単に再利用できることが分かった。また、6 バッチ終了後の樹脂 B の陰イオン交換容量を測定したところ、樹脂 B の陰イオン交換容量は変化していないことが分かった。

表 7

| バッチ数 | 反応時間   | AA 転化率 | クロムイオンの陰イオン交換樹脂への吸着率 |
|------|--------|--------|----------------------|
| 1    | 3.8 時間 | 100.0% | 99%                  |
| 2    | 3.1 時間 | 100.0% | 100%                 |
| 3    | 2.8 時間 | 100.0% | 99%                  |
| 4    | 2.8 時間 | 100.0% | 99%                  |
| 5    | 2.6 時間 | 99.9%  | 96%                  |
| 6    | 2.9 時間 | 100.0% | 99%                  |

## 実施例 11

溶解性金属触媒を硝酸鉄 (III) 9 水和物 84 mg に、反応温度を 70 °C に変更した他は、実施例 1 と全く同様に実験を行った。

反応開始 2 時間後、AA 転化率は 74.7%、鉄イオンの陰イオン交換樹脂への吸着率は 57% であった。4 時間後では、AA 転化率は 91.5%、吸着率は 78% であった。7 時間後では、AA 転化率は 98.5% に達し、吸着率は 88% であった。また、反応混合物を減圧濾過にかけると、茶褐色に着色した樹脂 A と薄茶色の反応液が得られた。鉄化合物も本発明により容易に回収できることがわかった。

## 比較例 2

陰イオン交換樹脂を入れずに、実施例 1 1 と全く同様の実験を行った。反応開始 4 時間後、AA 転化率は 85.0%、7 時間後では、AA 転化率は 97.3% に達したが、反応液の吸光度は 1.10、吸着率は 0% であった。反応後の反応液は濃い茶褐色であった。

## 実施例 1 2

次に、カルボン酸を酢酸にしてヒドロキシプロピル化反応を行い、本発明の効果を検討した。つまり、実施例 1 においてアクリル酸を酢酸 8.3 g に、かつ反応温度を 70℃ に変更して実験を行った。表 8 に得られた結果を示した。また、反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂 A と薄緑色の反応液が得られた。

## 実施例 1 3

カルボン酸をプロピオン酸 10.3 g に代えて実施例 1 2 と全く同じに実験を行い、表 8 に示した結果を得た。また、反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂 A と薄緑色の反応液が得られた。

## 実施例 1 4

カルボン酸を n-酪酸 12.2 g に代えて、実施例 1 2 と全く同様に実験を行い、表 8 に示した結果を得た。また、反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂 A と薄緑色の反応液が得られた。

## 実施例 1 5

酢酸クロムの量を 40 mg に代え、カルボン酸をメタクリル酸 11.9 g に代えた他は、実施例 1 2 と全く同様に実験を行い、表 8 に示した結果を得た。

## 実施例 16

カルボン酸をメタクリル酸 11.9 g にし、かつ反応温度を 60℃とした他は、実施例 12 と全く同様に実験を行い、表 8 に示した結果を得た。ただし、4.5 時間反応し、転化率が 100% に達した時点で、反応容器中に酢酸 110 mg を添加しさらに 30 分間反応を続けた。この 30 分の間、ヒドロキシプロピルメタクリレート の反応選択率に変化は無く、吸着率の向上が見られた。また、反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂 A と薄緑色の反応液が得られた。実施例 15 と比べて、酢酸の添加により吸着率が向上することがわかった。

表 8

|        | カルボン酸種 | 反応時間   | カルボン酸<br>転化率 | クロムイオンの陰イオン<br>交換樹脂への吸着率 |
|--------|--------|--------|--------------|--------------------------|
| 実施例 12 | 酢酸     | 2 時間   | 71.8%        | 66%                      |
|        |        | 3.5 時間 | 87.6%        | 82%                      |
|        |        | 6 時間   | 98.3%        | 96%                      |
| 実施例 13 | プロピオン酸 | 2 時間   | 98.2%        | 72%                      |
|        |        | 2.5 時間 | 99.9%        | 92%                      |
| 実施例 14 | n-酪酸   | 2 時間   | 99.5%        | 59%                      |
|        |        | 2.5 時間 | 100.0%       | 93%                      |
| 実施例 15 | メタクリル酸 | 3 時間   | 100.0%       | 71%                      |
|        |        | 3.5 時間 | 100.0%       | 80%                      |
|        |        | 4 時間   | 100.0%       | 83%                      |
| 実施例 16 | メタクリル酸 | 4.5 時間 | 100.0%       | 77%                      |
|        |        | 5 時間   | 100.0%       | 96%                      |

## 実施例 17

次に、酢酸クロム (III) を溶解性金属触媒とするアクリル酸のヒドロキシエチル化反応において本発明の効果を検討した。まず、500 ml のオートクレーブに 180 g のアクリル酸 (AA) と酢酸クロム 2.2 g、実施例 5 で用いた樹脂



Bを8.0g、及び重合禁止剤を入れ、密閉して60℃に昇温した。つづいてエチレンオキサイド(EO)120gを2時間かけて添加し、さらに反応を続けた。反応分析、吸着率の測定は、実施例1と同様に行った。結果を表9に示す。4.5時間での2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)の選択率は94モル%であった。また、反応後の反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂Aと薄緑色の反応液が得られた。アクリル酸のヒドロキシエチル化反応においても、本発明の効果は得られることがわかった。

### 比較例3

実施例17において、酢酸クロムを1gにして、また樹脂Aを入れずに実験を行った。また、エチレンオキサイド(EO)の添加は、4時間かけて行った。計6.5時間反応した時点でAA転化率は100.0%に達し、HEA選択率は93モル%であった。当然クロムイオンの回収はできず、反応液は濃緑色であった。

### 実施例18

実施例17と全く同様に反応を行った。反応開始後4時間の時点で、コハク酸を1.1g反応器に添加し、さらに反応を続けた。結果を表9に示す。コハク酸の添加により、AA転化率100.0%でクロムイオンの吸着率が96%まで上昇した。

### 実施例19

実施例17と同様に、酢酸クロム1.6g、アクリル酸(AA)130g、樹脂B、5.8g及び溶媒としてメチルエチルケトン92gをオートクレーブに仕込み、60℃に昇温した。続いてエチレンオキサイド(EO)84gを2時間かけて添加し、さらに反応を続けた。結果を表9に示す。反応7時間の時点でのHEAの選択率は、96%モルであった。これより、溶媒添加によってAA添加率100%でのクロムイオンの吸着率、及びHEA選択率は向上することがわかった。

表 9

|       | 反応時間  | AA転化率  | クロムイオンの陰イオン<br>交換樹脂への吸着率 |
|-------|-------|--------|--------------------------|
| 実施例17 | 4時間   | 99.8%  | 53%                      |
|       | 4.5時間 | 100.0% | 91%                      |
|       | 5時間   | 100.0% | 92%                      |
| 実施例18 | 4時間   | 99.9%  | 65%                      |
|       | 4.5時間 | 99.9%  | 85%                      |
|       | 5時間   | 100.0% | 96%                      |
| 実施例19 | 5時間   | 99.3%  | 69%                      |
|       | 6時間   | 99.8%  | 87%                      |
|       | 6.5時間 | 99.9%  | 93%                      |
|       | 7時間   | 100.0% | 97%                      |

## 実施例20

実施例17において、アクリル酸(AA)をメタクリル酸(MA)200gに、酢酸クロムを1.4gに代え、陰イオン交換樹脂として実施例1で用いた樹脂Aを9g加えて実験を行った。エチレンオキサイド(EO)110gを3時間かけて添加した。反応開始後5.5時間でMAの転化率が100.0%に達し、クロムイオンの陰イオン交換樹脂への吸着率は65%であった。また、反応後の反応混合物を減圧濾過にかけると、濃緑色に着色した樹脂Aと薄緑色の反応液が得られた。

本発明を詳細にまた特定の実施態様を参照して説明したが、本発明の精神と範囲を逸脱することなく様々な変更や修正を加えることができることは当業者にとって明らかである。

本出願は、2001年03月26日出願の日本特許出願(特願2001-087846)に基づくものであり、その内容はここに参照として取り込まれる。

**<産業上の利用可能性>**

本発明によれば、溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を併用して液相反応に用いることで、溶解性金属触媒を使用しながら、非常に簡単に、安価に、溶解性金属触媒を反応系から回収することができる。更に、回収した溶解性金属触媒は、煩雑な処理を必要とせずに再利用できる。従って、長時間かつ複雑な吸着工程や脱着工程がいらないため、シンプルな触媒リサイクルシステムを組み立てることができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 溶解性金属触媒を使用する液相反応において、溶解性金属触媒と陰イオン交換樹脂を反応中に共存させ、該溶解性金属触媒を該陰イオン交換樹脂に50%以上吸着させる条件で反応を行うことを特徴とする反応方法。
2. 請求の範囲第1項記載の方法により溶解性金属触媒を吸着した陰イオン交換樹脂を、反応液と分離することで溶解性金属触媒を回収する方法。
3. 請求の範囲第2項記載の方法により回収した溶解性金属触媒を、液相反応に再利用することを特徴とする溶解性金属触媒の再利用方法。
4. 請求の範囲第1項記載の方法を用いて、カルボン酸とエポキシ化合物からカルボン酸ヒドロキシエステル類を製造する製造方法。